



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 34 276 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
G 01 N 27/406

⑳ Aktenzeichen: 198 34 276.4
㉔ Anmeldetag: 30. 7. 1998
㉕ Offenlegungstag: 10. 2. 2000

DE 198 34 276 A 1

㉑ **Anmelder:**
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

㉒ **Vertreter:**
Gleiss & Große, Patentanwaltskanzlei, 70469
Stuttgart

㉓ **Erfinder:**
Heimann, Detlef, Dr., 70839 Gerlingen, DE; Renz,
Hans-Joerg, 70771 Leinfelden-Echterdingen, DE;
Neumann, Harald, Dr., 71665 Vaihingen, DE;
Schneider, Jens Stefan, Dr., 70839 Gerlingen, DE;
Schumann, Bernd, Dr., 71277 Rutesheim, DE; Diehl,
Lothar, Dr., 70499 Stuttgart, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Abgassonde**

⑤⑦ Zur Verminderung von internen Spannungen und damit bedingter Rißbildung ist bei einer Abgassonde mit zwei durch eine im wesentlichen aus ZrO_2 bestehende dielektrische Schicht getrennten Meßelektroden, einer Leiterbahnschicht zum elektrischen Beheizen der elektrischen Schicht, die über eine erste gasdicht gesinterte Isolationsschicht aus Al_2O_3 -haltigem Material mit der dielektrischen Schicht fest verbunden ist, dem Al_2O_3 -haltigen Material vor dem Sintern ein Porenbildner zugesetzt.

DE 198 34 276 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Abgassonde mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 1.

Stand der Technik

Derartige Sonden sind als Lambdasonden für Kraftfahrzeuge allgemein bekannt. Die Funktion dieser Sonden beruht auf der Messung eines Stroms von Sauerstoffionen, die durch eine dielektrische Schicht zwischen zwei Meßelektroden diffundieren. Als Material fuhr eine solche dielektrische Schicht wird ZrO_2 verwendet. Ein Heizelement in Form einer dünnen Leiterbahnschicht dient zum Erhitzen der dielektrischen Schicht auf eine Temperatur von mehreren hundert Grad Celsius.

Es hat sich als nicht empfehlenswert erwiesen, den gesamten Körper der Abgassonde aus Zirkonoxyd aufzubauen, da dies zu hohen Leckströmen zwischen den Meßelektroden und der Leiterbahnschicht durch Wanderung von Sauerstoffionen des ZrO_2 führt, durch die die Lebensdauer der Leiterbahnschicht und damit die des gesamten Sensors empfindlich beeinträchtigt wird. Es hat sich als günstig erwiesen, die Leiterbahnschicht nicht in direktem Kontakt mit dem ZrO_2 zu bringen, sondern dazwischen eine im wesentlichen aus Al_2O_3 bestehende Schicht vorzusehen, in der keine Sauerstoffionenwanderung auftritt.

Die Fertigung einer Abgassonde durch gemeinsames Sintern von Schichten aus ZrO_2 und Al_2O_3 wirft jedoch Schwierigkeiten auf, da die Sintertemperaturen wie auch die Schrumpfungsraten beim Sintern bei beiden Materialien unterschiedlich sind. Dies führt zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse des Sintervorgangs und infolgedessen zu einer großen Gefahr, daß Ausschuß produziert wird.

Die unterschiedlichen Schrumpfungsraten von Zirkonoxyd und Aluminiumoxyd haben ferner die Folge, daß Sensoren mit einer unsymmetrischen Schichtstruktur dazu neigen, sich zu krümmen, was ihren Einbau in eine Fassung erschwert. Bei symmetrisch aufgebauten Sensoren stehen die verschiedenen Materialien unter erheblichen Zug- bzw. Druckbelastungen, was in Verbindung mit den schwankenden Temperaturen, denen der Sensor im Laufe seiner Betriebsdauer ausgesetzt ist, zu Rissen in den keramischen Schichten und zum Abplatzen von Material führen kann.

Aus US-A 806 739 ist ein plattenförmiges keramisches Heizelement bekannt, das einen Schichtaufbau aus einem Basissubstrat aus ZrO_2 , einer mit einem Siebdruckverfahren aufgetragenen Schicht aus Al_2O_3 , einer Leiterbahnschicht und einer äußeren Schutzschicht aus Al_2O_3 umfaßt, wobei die Al_2O_3 -Schichten dicht gesintert sind. Um eine Durchwölbung dieses Heizelements zu vermeiden, wird empfohlen, die verzerrende Wirkung einer Aluminiumoxydschicht auf einer Seite des Basissubstrats dadurch zu kompensieren, daß eine entsprechende Aluminiumoxydschicht auch auf der anderen Seite des Basissubstrats vorgesehen wird. Auch bei diesem Heizelement unterliegen daher die verwendeten Materialien erheblichen Spannungen.

Vorteile der Erfindung

Die im Anspruch 1 definierte Abgassonde zeichnet sich demgegenüber dadurch aus, daß durch Einbringen einer gesteuerten Porosität in die Schichten aus aluminiumoxydhaltigem Material deren Elastizität erhöht und damit die in der Sonde wirksamen Materialspannungen auf das Ausmaß vermindert werden können, welches der mechanischen Stabilität der Abgassonde förderlich ist.

Die hierfür erforderliche Menge an Porenbildner kann von der Führung des Sinterprozesses, der Körnung und chemischen Zusammensetzung der zu sinternden Schichten sowie des verwendeten Porenbildners abhängen. Für eine gegebene Kombination dieser Materialien ist es jedoch ohne Schwierigkeiten möglich, einen geeigneten Anteil an Porenbildner experimentell zu ermitteln.

Eine dichtgesinterte Al_2O_3 -haltige Schicht läßt sich zuverlässig und reproduzierbar erzeugen, wenn die Aluminiumoxydkomponente des Materials zu wenigstens 80% aus $\alpha-Al_2O_3$ besteht.

Zwischen der Leiterbahnschicht und den Meßelektroden fließt während des Betriebs des Abgassensors ein Leckstrom. Dieser beruht in ZrO_2 auf der Wanderung von Sauerstoffionen. Die dichtgesinterte Schicht aus Al_2O_3 -haltigem Material verhindert den Zutritt von Sauerstoff zur Leiterbahnschicht. Ein Leckstrom zwischen der Leiterbahnschicht und einer der Meßelektroden kann deshalb in ZrO_2 zu einer Abwanderung von Sauerstoff und infolgedessen zu einer Schwarzfärbung des ZrO_2 führen. Um dies zu vermeiden, ist man bestrebt, den Leckstrom möglichst klein zu halten. Zu diesem Zweck ist es vorgesehen, daß das Al_2O_3 -haltige Material weniger als 50ppm Natrium enthält.

Als Porenbildner kann dem Al_2O_3 -haltigen Material fein zerteilter Kohlenstoff zugesetzt werden, vorzugsweise in Form von Glaskohle. Die kompakt geformten Teilchen der Glaskohle verbrennen während des Sintervorgangs und lassen dabei kompakte, mehr oder weniger sphärische Poren zurück. Um geschlossene Poren zu erhalten, verwendet man vorzugsweise Porenbildner mit einer mittleren Teilchengröße von maximal 10 μm . Ferner sollte der Gehalt der Al_2O_3 -haltigen Schichten an Porenbildner vor dem Sintern nicht mehr als 12% des Feststoffanteils dieser Schichten betragen.

Zusätzlich kann zur Verringerung von Spannungen dem Al_2O_3 -haltigen Material bis zu 10% ZrO_2 zugesetzt sein.

Um das Sintern des Al_2O_3 -haltigen Materials zu erleichtern, kann diesem ein Flußmittel zugesetzt sein, das vorzugsweise Fluor enthält. Dabei kann es sich um ein Fluorsalz eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, insbesondere eines schweren Metalls wie Barium, handeln, dessen Ionen in dem gesinterten Al_2O_3 -haltigen Material nur wenig wandern, um Ammoniumfluorid oder eine fluororganische Verbindung handeln. Letztere sind insoweit bevorzugt, als sie beim Sintern zerfallen, so daß in dem Al_2O_3 -haltigen Material nur das flußvermittelnde Fluor zurückbleibt.

Figuren

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beschreibungen von Ausführungsbeispielen mit Bezug auf die beigefügten Figuren.

Fig. 1 und 2 zeigen jeweils ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Abgassonde schematisch im Querschnitt.

Beschreibung der bevorzugten Ausgestaltungen

Die in Fig. 1 gezeigte Sonde umfaßt eine poröse Schutzschicht 1, die im Betrieb der Sonde mit einem Abgas in Kontakt kommt, eine darunter liegende Nernstelektrode 2, eine dielektrische Schicht 3 zwischen der Nernstelektrode 2 und einer Referenzelektrode 5, eine Referenzluftkanalfolie 4, aus der unterhalb der Referenzelektrode ein Referenzluftkanal 6 ausgeschnitten ist, zwei Isolationsschichten 7, 8 oberhalb und unterhalb einer Leiterbahnschicht 9, einen Dichtrahmen 10, der die Isolationsschichten 7, 8 nach außen hin dicht umschließt, und eine Trägerfolie 11. Die elektri-

schen Zuleitungen der Leiterbahnschicht 9 ist in der Figur nicht dargestellt.

Die dielektrische Schicht 3, die Referenzluftkanalfolie 4 und die Trägerfolie 11 werden hergestellt durch Gießen von Folien aus einer Aufschlämmung von ZrO_2 mit einem polymeren Bindemittel. Durch Trocknen erhält man Folien, die weiterverarbeitet werden können. Diese werden zugeschnitten, im Falle der Referenzluftkanalfolie 4 wird der Referenzluftkanal 6 ausgestanzt.

Auf die Trägerfolie 11 werden mit einem Siebdruck- oder Spachtelverfahren nacheinander die Isolationsschicht 8, die Leiterbahnschicht 9 und dann die Isolationsschicht 7 aufgetragen. Die Isolationsschichten 7, 8 bestehen aus im wesentlichen reinem $\alpha-Al_2O_3$ (Qualität AKP53 der Fa. Sumitomo) mit einer mittleren Teilchengröße von ca. $0.3 \mu m$. Weitere Bestandteile sind ein Bindemittel und ein Porenbildner. Als Porenbildner wird Kohlenstoff, nämlich Glaskohle mit einer Teilchengröße von unter $10 \mu m$ in einem Anteil von bis zu 25% der Masse der getrockneten Isolationsschichten verwendet. Die Leiterbahnschicht 9 wird z. B. durch Siebdrucken einer Aufschlämmung von Platinschwamm in Form eines Mäanderbandes auf die Isolationsschicht 8 erzeugt.

Die dielektrische Schicht 3 mit den Elektroden 2 und 5, die Referenzluftkanalfolie 4 und die Trägerfolie 11 mit den Isolationsschichten 7, 8 und der Leiterbahnschicht 9 darauf werden zu einem Stapel laminiert, wobei rings um die Isolationsschichten 7, 8 ein Dichtrahmen 10 angebracht wird, der wie die dielektrische Schicht 3, die Referenzluftkanalfolie 4 und die Trägerfolie im wesentlichen aus ZrO_2 besteht.

Der fertige Stapel mit der Schutzschicht 1 darauf wird daraufhin wärmebehandelt. Dabei verbrennt der polymere Binder der Schichten 3, 4, 11, und bei einer Temperatur von ca. $1000^\circ C$ beginnt das ZrO_2 zu sintern. Eine Sinterung des Aluminiumoxyds setzt bei ca. $1200^\circ C$ ein. Während des Sinter- und Abkühlungsvorgangs schrumpfen die ZrO_2 -haltigen Schichten und die Al_2O_3 -haltigen Isolationsschichten in unterschiedlichem Maße. Die durch diese unterschiedliche Schrumpfung hervorgerufenen Spannungen werden reduziert durch die Porosität der Isolationsschichten 7, 8, die sich durch das Verbrennen des Kohlenstoffs während des Sinterns ergibt. Bei einem hohen Kohlenstoffgehalt von bis zu 25% in dem Material der Isolationsschichten können zum Teil offene Poren entstehen. Um einen Gasaustausch mit der Umgebung des Sensors über diese Poren zu verhindern, sind die Isolationsschichten 7, 8 ringsum durch den Dichtrahmen 10 aus dichtgesintertem ZrO_2 umgeben.

Das Auftreten von Wölbungen wird bei der Abgassonde aus Fig. 1 zusätzlich dadurch vermieden, daß die Isolationsschichten 7, 8 auf beiden Seiten von ZrO_2 -Schichten umgeben sind, so daß die an gegenüberliegenden Seiten der Isolationsschichten 7, 8 wirksamen Spannungen einander gegenseitig kompensieren.

Fig. 2 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel der Erfindung, das aufgrund seines einfachen Aufbaus besonders bevorzugt ist. Diese Ausgestaltung unterscheidet sich von der in Fig. 1 gezeigten im wesentlichen dadurch, daß die Trägerfolie 11 und der Dichtrahmen 10 entfallen sind, so daß die Isolationsschicht 8 eine freie Oberfläche der Abgassonde bildet. Bei diesem Ausführungsbeispiel liegt der Gehalt der Isolationsschichten 7 und 8 an Glaskohle vor dem Sintern zwischen 1 und 10%, vorzugsweise bei 5% des Feststoffanteils der Al_2O_3 -haltigen Isolationsschichten vor dem Sintern. Durch die Wahl eines Anteils von nicht mehr als 10% ist sichergestellt, daß die sich beim Sintern bildenden Poren geschlossen bleiben, so daß Gaszutritt von außen zur Leiterbahnschicht 9 wirksam unterbunden ist. In diesem Fall ist es nicht aus den Gründen der Haltbarkeit der Abgassonde notwendig, diese mit einem Dichtrahmen und einer Trägerfolie

aus dichtem ZrO_2 zu umfassen. Durch Verwendung von hinreichend reinem Al_2O_3 wie der genannten Sorte AKP53 lassen sich Leckströme zwischen der Leiterbahnschicht 9 und den Elektroden 2, 5 mit einem Wert von ca. $1 \mu A$ reduzieren. Zum Vergleich: bei Verwendung einer anderen zur Herstellung von Abgassonden gebräuchlichen Sorte Aluminiumoxyd, der Qualität CR85 der Fa. Baikowski (mit 3% SiO_2 und 5% $BaCO_3$ als Flußmittel) werden bei einer entsprechend konstruierten Abgassonde typischerweise Leckströme von $12-13 \mu A$ beobachtet. Bei diesen herkömmlichen hohen Leckströmen war es erforderlich, frischem Sauerstoff, z. B. von einem Referenzluftkanal, den Zutritt zur Leiterbahnschicht zu ermöglichen, um zu verhindern, daß der in den ZrO_2 -Schichten durch Sauerstoffionenwanderung vermittelte Leckstrom zu Sauerstoffverlusten und damit zu einer Schwarzfärbung von Teilen des ZrO_2 führte, was meist eine Beeinträchtigung der Lebensdauer der Abgassonde zur Folge hatte. Bei der erfindungsgemäßen Abgassonde hingegen sind die Leckströme so gering, daß auf diesen Sauerstoffzutritt verzichtet werden kann. Deswegen darf und soll das Aluminiumoxyd der Isolationsschichten 7, 8 bei der vorliegenden Ausgestaltung zu einer dichten Schicht gesintert werden, die die Leiterbahnschicht 9 gegen Sauerstoff abschließt.

Eine solche dichtgesinterte Schicht läßt sich mit Aluminiumoxyd der obengenannten Sorte AKP53 erzeugen, welches zu über 80% aus $\alpha-Al_2O_3$ besteht. Zu der Verringerung des Leckstroms trägt vermutlich bei, daß die Al_2O_3 -haltigen Schichten gemäß der Erfindung einen sehr geringen Na-Gehalt von unter 50ppm aufweisen, während die bekannten Schichten vermutlich durch den $BaCO_3$ -Anteil mit Na verunreinigt sind, und daß die erfindungsgemäßen Schichten keine Glasphase aus SiO_2 enthalten.

Wie man sieht, hat also die Verwendung von genügend reinem, vor allem natrium-armem Aluminiumoxyd, das vorwiegend in Form von α -Aluminiumoxyd vorliegt, den doppelten Vorteil, daß es sehr geringe Leckströme zwischen der Leiterbahnschicht und den Meßelektroden ermöglicht, daß deshalb auf die Möglichkeit des Sauerstoffzutritts zur Leiterbahnschicht 9 nicht geachtet werden muß, und daß deshalb die Leiterbahnschicht 9 in dichtgesinterte Isolationsschichten 7, 8 eingeschlossen sein darf, die sich wiederum in günstiger Weise aus α -Aluminiumoxyd erzeugen lassen.

Da bei der Ausgestaltung aus Fig. 2 die Trägerfolie aus ZrO_2 entfallen ist, könnte hier das Problem auftreten, daß unterschiedliche Schrumpfungsraten der ZrO_2 -haltigen Schichten und der Al_2O_3 -haltigen Schichten beim Sintern trotz deren Porosität zu einer Restwölbung der fertigen Sonde führen. Diesem Problem kann in unterschiedlicher Weise entgegengewirkt werden. Eine erste Lösung besteht darin, die Isolationsschichten 7, 8 aus einem Gemisch zu sintern, das Al_2O_3 und bis zu 10% ZrO_2 enthält. Dies führt zu einer Angleichung des Sinterverhaltens der verschiedenen Schichten.

Eine zweite Lösung ist die, daß man die Isolationsschichten 7, 8 aus Aluminiumoxyd, wie etwa dem genannten Aluminiumoxyd AKP53 herstellt, dem ein Flußmittel, z. B. 0,1 bis 0,5% LiF (Lithiumfluorid), ca. 0,1% BaF_2 (Bariumfluorid), NH_4F (Ammoniumfluorid) oder organisch gebundenes Fluor wie etwa ein Fluoramin zusetzt.

Es wurden Sinterversuche mit auf einer Folie aus polymer gebundenem ZrO_2 gedruckten, Al_2O_3 -Schichten mit Zusätzen von Lithiumfluorid bzw. Bariumfluorid mit den genannten Konzentrationen als Flußmittel durchgeführt. Diese Proben zeigten nicht die für Proben ohne Flußmittelzusatz typische Wölbung.

Ein Abgassensor mit der in Fig. 2 gezeigten Struktur wurde unter Verwendung von mit Bariumfluorid versetztem

Aluminiumoxyd für die Isolationsschichten 7, 8 hergestellt. Dabei zeigte sich, daß der Bariumfluoridzusatz keine Erhöhung des Leckstroms bewirkt. Es wurde im Mittel ein Leckstrom von ca. 1 μ A gemessen.

Bariumfluorid ist unter den Alkali- und Erdalkalifluoriden als Flußmittel bevorzugt, da seine relativ großen und schweren Ionen eine geringe Beweglichkeit in den Isolationsschichten aufweisen und deshalb keinen nennenswerten Leckstrom beitragen. Die Verwendung von Ammoniumfluorid oder organischen Fluorverbindungen als Flußmittel ist ebenfalls zweckmäßig, da diese beim Sintern keine Ionen in der Isolationsschicht zurücklassen.

Die Verwendung von Flußmitteln bzw. die Beimengung von ZrO_2 in den Isolationsschichten 7, 8 ist selbstverständlich auch bei der Ausgestaltung aus Fig. 1 zur Verringerung von internen Spannungen wirksam.

Patentansprüche

1. Abgassonde mit zwei durch eine im wesentlichen aus ZrO_2 bestehende dielektrische Schicht (3) getrennten Meßelektroden (2; 5), einer Leiterbahnschicht (9) zum elektrischen Heizen der dielektrischen Schichten (3), die über eine erste dichtgesinterte Schicht (7) aus Al_2O_3 -haltigem Material mit der dielektrischen Schicht (3) fest verbunden ist; **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Al_2O_3 -haltigen Material vor dem Sintern ein Porenbildner zugesetzt wurde.
2. Abgassonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Al_2O_3 -Komponente des Al_2O_3 -haltigen Materials zu wenigstens 80% aus α - Al_2O_3 besteht.
3. Abgassonde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Al_2O_3 -haltige Material weniger als 50ppm Natrium enthält.
4. Abgassonde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße des Al_2O_3 -haltigen Materials ca. 0,3 μ m beträgt.
5. Abgassonde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenbildner fein zerteilter Kohlenstoff ist.
6. Abgassonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der feinzerteilte Kohlenstoff Glaskohle ist.
7. Abgassonde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße des Porenbildners ca. 1 bis 10 μ m beträgt.
8. Abgassonde nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Kohlenstoff bis zu 10% des Feststoffanteils der Al_2O_3 -haltigen Schichten (7, 8) beträgt.
9. Abgassonde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Al_2O_3 -haltige Material bis zu 10% ZrO_2 enthält.
10. Abgassonde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Al_2O_3 -haltigen Material ein Flußmittel zugesetzt ist.
11. Abgassonde nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel Bariumfluorid, Lithiumfluorid, Ammoniumfluorid oder eine organische Fluorverbindung ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Fig. 1

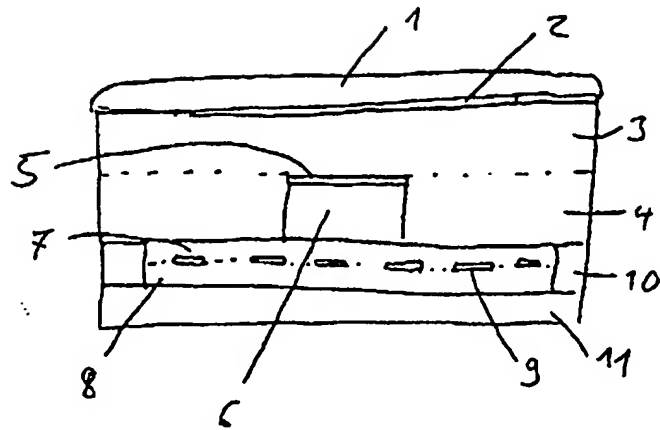


Fig. 2

